

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 29/04, C07D 301/10	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/47386 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Dezember 1997 (18.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02821		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 30. Mai 1997 (30.05.97)		
(30) Prioritätsdaten: 196 23 609.6 13. Juni 1996 (13.06.96) DE		
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(72) Erfinder; und (75) Erfänger/Anmelder (<i>nur für US</i>): GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Birkenweg 16, D-67434 Neustadt (DE). SCHULZ, Michael [DE/DE]; Dhauner Strasse 39, D-67067 Ludwigshafen (DE). RIEBER, Norbert [DE/DE]; Liebfrauenstrasse 1c, D-68259 Mannheim (DE). WÜRZ, Harald [DE/DE]; Mühlstrasse 36, D-67487 Maikammer (DE).		
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		

(54) Title: OXIDATION CATALYST AND PROCESS FOR THE PRODUCTION OF EPOXIDES FROM OLEFINES, HYDROGEN AND OXYGEN USING SAID OXIDATION CATALYST

(54) Bezeichnung: OXIDATIONSKATALYSATOR UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EPOXIDEN AUS OLEFINEN, WASSERSTOFF UND SAUERSTOFF UNTER VERWENDUNG DES OXIDATIONSKATALYSATORS

(57) Abstract

An oxidation catalyst based on titanium or vanadium silicalites with a zeolithic structure and containing 0.01 to 30 wt.% of one or more noble metals from the group ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platinum, rhenium, gold and silver, in which the oxidation catalyst is formed by solidifying shaping processes. Said oxidation catalyst is used in the production of epoxides, especially propylene oxide, from olefines, hydrogen and oxygen.

(57) Zusammenfassung

Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadionsilikat mit Zeolith-Struktur und mit einem Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidationskatalysator durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden ist. Dieser Oxidationskatalysator dient zur Herstellung von Epoxiden, insbesondere von Propylenoxid, aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff.

Oxidationskatalysator und Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff unter Verwendung des Oxidationskatalysators

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur und mit einem Gehalt an Edelmetallen sowie ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff unter Verwendung dieses Oxidationskatalysators.

Edelmetallhaltige Oxidationskatalysatoren auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur sowie ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff unter Verwendung dieser Oxidationskatalysatoren sind aus der WO-A 96/02323 bekannt. Dort werden die Katalysatoren als kristallines Pulver eingesetzt.

20

Derartige Oxidationskatalysatoren des Standes der Technik weisen jedoch Nachteile auf. Bei Verwendung von nicht geformten Epoxidierungskatalysatoren sind diese zu feinkörnig, so daß sie mechanische Probleme, beispielsweise bei deren Abtrennung, verursachen.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Epoxidierungskatalysatoren, bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen.

30

Demgemäß wurden ein Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur und mit einem Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber gefunden, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß der Oxidationskatalysator durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden ist.

Als verfestigende Formgebungsprozesse können im Prinzip alle Methoden zur einer entsprechenden Formung verwendet werden, wie sie bei Katalysatoren allgemein üblich sind. Bevorzugt werden Prozesse, bei denen die Formgebung durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise zu Strängen mit einem Durchmesser von üblicherweise 1 bis 10 mm, insbesondere 2 bis 5 mm, erfolgt. Werden Bindemittel und/oder Hilfsmittel benötigt, ist der Extrusion zweckmäßigerweise ein Mischungs- oder Knetprozeß vorgeschaltet. Gegebenenfalls erfolgt nach der Extrusion noch ein Kalzinierungs-

schrift. Die erhaltenen Stränge werden gewünschtenfalls zerkleinert, vorzugsweise zu Granulat oder Splitt mit einem Partikel-durchmesser von 0,5 bis 5 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm. Dieses Granulat oder dieser Splitt und auch auf anderem Wege erzeugte 5 Katalysatorformkörper enthalten praktisch keine feinkörnigeren Anteile als solche mit 0,5 mm Mindestpartikeldurchmesser.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße geformte Oxidationskatalysator bis zu 10 Gew.-% Bindemittel, 10 bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators. Besonders bevorzugte Bindemittelgehalte sind 0,1 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%. Als Bindemittel eignen sich im Prinzip alle für derartige Zwecke eingesetzte Verbindungen; bevorzugt werden Verbindungen, insbesondere Oxide, des Siliciums, Aluminiums, 15 Bors, Phosphors, Zirkoniums und/oder Titans. Von besonderem Interesse als Bindemittel ist Siliciumdioxid, wobei das SiO_2 als Kieselsol oder in Form von Tetraalkoxysilanen in den Formgebungs-schritt eingebbracht werden kann. Auch als Bindemittel verwendbar sind Oxide des Magnesiums und Berylliums sowie Tone, z.B. Mont- 20 morillonite, Kaoline, Bentonite, Halloysite, Dickite, Nacrite und Ananxite.

Als Hilfsmittel für die verfestigenden Formgebungsprozesse sind beispielsweise Verstrangungshilfsmittel für die Extrusion zu 25 nennen, ein übliches Verstrangungshilfsmittel ist Methyl-cellulose. Derartige Mittel werden in der Regel in einem nach-folgenden Kalzinierungsschritt vollständig verbrannt.

Die so hergestellten geformten Oxidationskatalysatoren weisen 30 eine hohe massenspezifische Aktivität und eine für alle Umset-zungsfahrweisen und Reaktortypen ausreichende Härte und Abrieb-festigkeit auf.

Die geformten Oxidationskatalysatoren basieren auf Titan- oder 35 Vanadionsilikaliten mit Zeolith-Struktur. Zeolithe sind bekanntmaßen kristalline Alumosilikate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen, deren Porenöffnungen im Bereich von Mikroporen, die kleiner als 0,9 nm sind, liegen. Das Netzwerk solcher Zeo-lithe ist aufgebaut aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern, die über ge- 40 meinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht der be-kannten Strukturen findet sich beispielsweise bei W.M. Meier und D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworth, 2nd Ed., London 1987.

45 Es sind nun auch Zeolithe bekannt, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silikatgitter anstelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) steht. Diese Titanzeolithe, insbesondere solche

mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beschrieben, beispielsweise in der EP-A 311 983 oder der EP-A 405 978. Außer Silizium und Titan können solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie Aluminium, 5 Zirkonium, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Gallium, Bor oder geringe Mengen an Fluor enthalten.

Im erfindungsgemäßen Oxidationskatalysator kann das Titan des Zeoliths teilweise oder vollständig durch Vanadium ersetzt sein.

10 Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium zur Summe aus Silicium plus Titan und/oder Vanadium liegt in der Regel im Bereich von 0,01:1 bis 0,1:1.

Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über 15 ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa 960 cm^{-1} identifiziert werden können und sich damit von Alkalimetalltitanaten oder kristallinen und amorphen TiO_2 -Phasen unterscheiden.

20 Typischerweise stellt man die genannten Titan- und auch Vanadiumzeolithe dadurch her, daß man eine wäßrige Mischung aus einer SiO_2 -Quelle, einer Titan- bzw. Vanadium-Quelle wie Titandioxid bzw. einem entsprechenden Vanadiumoxid und einer stickstoffhaltigen organischen Base ("Schablonen-Verbindung"), z.B. Tetrapropylammoniumhydroxid, gegebenenfalls noch unter Hinzufügen von Alkalimetallverbindungen, in einem Druckbehälter unter erhöhter Temperatur im Zeitraum mehrerer Stunden oder einiger Tage umsetzt, wobei das kristalline Produkt entsteht. Dieses wird ab 25 filtriert, gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der organischen Stickstoffbase bei erhöhter Temperatur gebrannt. In dem so erhaltenen Pulver liegt das Titan bzw. das Vanadium zumindest teilweise innerhalb des Zeolithgerüsts in wechselnden Anteilen mit vier-, fünf- oder sechsfacher Koordination vor. Zur Verbesserung des katalytischen Verhaltens kann sich noch eine mehrmalige 30 Waschbehandlung mit schwefelsaurer Wasserstoffperoxidlösung anschließen, worauf das Titan- bzw. Vanadiumzeolith-Pulver erneut getrocknet und gebrannt werden muß; daran kann sich eine Behandlung mit Alkalimetallverbindungen anschließen, um den Zeolith von 35 der H-Form in die Kation-Form zu überführen. Das so hergestellte Titan- bzw. Vanadiumzeolith-Pulver wird dann im Sinne der vorliegenden Erfindung wie oben beschrieben geformt.

Bevorzugte Titan- oder Vanadiumzeolithe sind solche mit Pentasil- 45 Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenographischer Zuordnung zur BEA-, MOR-, TON-, MTW-, FER-, MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in

W.M. Meier und D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworths, 2nd Ed., London 1987, beschrieben. Denkbar sind für die vorliegende Erfindung weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ZSM-48, ZSM-12, Ferrierit oder β -Zeolith und des Mor-
5 denits.

Der erfindungsgemäße Oxidationskatalysator weist einen Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 15 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge der Titan- oder
10 Vanadium-Zeolithe, der genannten Edelmetallen auf. Hierbei wird Palladium besonders bevorzugt. Die Edelmetalle können auf den Katalysator in Form geeigneter Edelmetallkomponenten, beispielsweise in Form von wasserlöslichen Salzen, vor, während oder im Anschluß an den verfestigenden Formgebungsschritt aufgebracht
15 werden.

In vielen Fällen ist es jedoch am günstigsten, die Edelmetallkomponenten erst nach dem Formgebungsschritt auf die Katalysatorformkörper zu bringen, besonders dann, wenn eine Hochtemperatur-
20 behandlung des edelmetallhaltigen Katalysators unerwünscht ist. Die Edelmetallkomponenten können insbesondere durch Ionenaustausch, Imprägnierung oder Aufsprühen auf den geformten Katalysator gebracht werden. Das Aufbringen kann mittels organischer Lösungsmittel, wäßriger ammoniakalischer Lösungen oder über-
25 kritischer Phasen wie etwa Kohlendioxid erfolgen.

Durch den Einsatz dieser vorgenannten Methoden können durchaus verschiedenartige edelmetallhaltige Katalysatoren erzeugt werden. so kann durch Aufsprühen der Edelmetalllösung auf die Katalysator-
30 formteile ein Art Schalenkatalysator erzeugt werden. Die Dicke dieser edelmetallhaltigen Schale lässt sich durch Imprägnieren deutlich vergrößern, während beim Ionenaustausch die Katalysatorpartikel weitgehend gleichmäßig über den Formkörperquerschnitt mit Edelmetall belegt werden.
35

Der erfindungsgemäße geformte Oxidationskatalysator eignet sich in hervorragender Weise zur Epoxidierung von Olefinen mittels Wasserstoff und Sauerstoff. Daher ist auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus
40 Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Olefine heterogenkatalytisch unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators umsetzt.

45 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Epoxiden kann im Prinzip mit allen üblichen Umsetzungsfahrweisen und in allen üblichen Reaktortypen durchgeführt werden, beispielsweise in Sus-

pensionsfahrweise oder in einer Festbettanordnung. Man kann kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeiten. Vorzugsweise wird die Epoxidierung jedoch in einer Festbettapparatur durchgeführt.

5 Abhängig vom umzusetzenden Olefin kann die erfindungsgemäße Epoxidierung in flüssiger Phase, in der Gasphase oder auch in überkritischer Phase durchgeführt werden, wobei eine Umsetzung der Olefine mit dem Wasserstoff/Sauerstoff-Gasmisch in einer Flüssigphasen- oder einer Gasphasen-Fahrweise bevorzugt wird.

10

Wird die erfindungsgemäße Epoxidierung in flüssiger Phase vorgenommen, arbeitet man vorteilhafterweise bei einem Druck von 1 bis 10 bar und in Gegenwart von Lösungsmitteln. Als Lösungsmittel eignen sich Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol oder tert.-Butanol oder Mischungen hieraus, und insbesondere Wasser. Man kann auch Mischungen der genannten Alkohole mit Wasser einsetzen. In bestimmten Fällen bewirkt die Verwendung von Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmittelsystemen eine deutliche Selektivitätssteigerung des gewünschten Epoxids gegenüber den 15 reinen Alkoholen als Lösungsmittel.

Die erfindungsgemäßen Epoxidierung wird in der Regel bei Temperaturen von -20 bis 70°C, insbesondere -5 bis 50°C, vorgenommen. Das Molverhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff kann üblicherweise im 25 Bereich $H_2:O_2 = 1:10$ bis 1:1 variiert werden und ist besonders günstig bei 1:5 bis 1:1. Das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Olefin liegt hierbei in der Regel bei 1:4 bis 1:10, vorzugsweise 1:5 bis 1:7. Als Trägergas kann ein beliebiges Inertgas zugefahren werden, insbesondere eignet sich Stickstoff.

30

Das eingesetzte Olefin kann eine beliebige organische Verbindung sein, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthält. Sie kann aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer Natur sein, sie kann aus einer linearen oder einer 35 verzweigten Struktur bestehen. Vorzugsweise enthält das Olefin 2 bis 30 C-Atome. Mehr als eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung kann vorhanden sein, so etwa in Dienen oder Trienen. Das Olefin kann zusätzlich funktionelle Gruppe wie Halogenatome, Carboxylgruppen, Carbonesterfunktionen, Hydroxylgruppen, Etherbrücken, Sulfidbrücken, Carbonylfunktionen, Cyanogruppen, Nitrogruppen oder Aminogruppen enthalten.

Typische Beispiele für derartige Olefine sind Ethylen, Propen, 1-Buten, cis- und trans-2-Buten, 1,3-Butadien, Pentene, Isopren, 45 Hexene, Octene, Nonene, Decene, Undecene, Dodecene, Cyclopenten, Cyclohexen, Dicyclopentadien, Methylencyclopropan, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexen, Allylchlorid, Acrylsäure, Methacrylsäure,

Crotonsäure, Vinylsäure, Allylalkohol, Alkylacrylate, Alkylmethacrylate, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Ester und Glycidate derartiger ungesättigter Fettsäuren, Styrol, α -Methylstyrol, Divinylbenzol, Inden und Stilben. Auch Mischungen der genannten
5 Olefine können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren epoxidiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich in besonderem Maße für die Epoxidierung von Propen zu Propylenoxid.

10

Die erfindungsgemäßen geformten Oxidationskatalysatoren, weisen eine Reihe von Vorteilen auf. Wie schon erwähnt besitzen die Oxidationskatalysatoren eine hohe massenspezifische Aktivität, welche sich auch im Laufe der Zeit nicht wesentlich vermindert,
15 und eine ausreichende Härte und Abreibfestigkeit, was sie insbesondere für den Einsatz in Festbettapparaturen interessant macht. Dadurch, daß die Katalysatorformkörper keine klein- und kleinstteiligen Anteile besitzen, welche durch Rückhaltungseffekte negative Einflüsse ausüben können, ist das Neben- und Fol-
20 geproduktspektrum bei der Epoxidierung gering und eine damit verbundene Aktivitätsminderung über die Zeit praktisch nicht feststellbar.

Auch von Vorteil ist der nur geringe Anteil an benötigtem Bindemittel, d.h. maximal 10 Gew.-%, im geformten Oxidationskatalysator, üblicherweise enthalten solche Katalysatoren bis zu 25 20 Gew.-% an Bindemittel. Derart hohe Bindemittelgehalte beeinträchtigen naturgemäß die Aktivität des Katalysators.

30 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Herstellung der erfindungsgemäßen Oxidationskatalysatoren und die erfindungsgemäße Epoxidierung erläutern, ohne daß dadurch jedoch eine Beschränkung zu verstehen wäre.

35 Beispiel 1

In einem Vierhalskolben (2 l Inhalt) wurden 455 g Tetraethylorthosilikat vorgelegt und aus einem Tropftrichter innerhalb von 30 min mit 15 g Tetraisopropylorthotitanat unter Rühren
40 (250 U/min, Blattrührer) versetzt. Es bildete sich eine farblose, klare Mischung. Abschließend versetzte man mit 800 g einer 20 gew.-%igen Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (Alkaligehalt < 10 ppm) und rührte noch eine Stunde nach. Bei 90°C bis 100°C wurde das aus der Hydrolyse gebildete Alkoholgemisch (ca. 450 g)
45 abdestilliert. Man füllte mit 1,5 l deionisiertem Wasser auf und

gab das mittlerweile leicht opake Sol in einen 2,5 l fassenden Rührautoklaven aus Edelstahl.

Mit einer Heizrate von 3°/min wurde der verschlossene Autoklav 5 (Ankerrührer, 200 U/min) auf eine Reaktionstemperatur von 175°C gebracht. Nach 92 Stunden war die Reaktion beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch (weiße Suspension) wurde abzentrifugiert und mehrfach mit Wasser neutral gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde bei 110°C innerhalb von 24 Stunden getrocknet (Aus-
10 waage 149 g).

Abschließend wurde unter Luft bei 550°C in 5 Stunden das im Zeolithen noch verbliebene Templat abgebrannt (Kalzinierungsverlust: 14 Gew.-%).

15 Das reinweiße Produkt hatte nach naßchemischer Analyse einen Ti-Gehalt von 1,5 Gew.-% und einen Gehalt an Restalkali unterhalb 100 ppm. Die Ausbeute auf eingesetztes SiO₂ betrug 97 %. Die Kristallite hatten eine Größe von 0,05 - 0,25 µm und das Produkt
20 zeigte im IR eine typische Bande bei ca. 960 cm⁻¹.

Beispiel 2

1000 g Titansilikat aus Beispiel 1 wurden in einer Mischung aus 25 6 l einer 5 gew.-%igen Schwefelsäure und 600 g 30 gew.-%iger Wasserstoffperoxidlösung suspendiert und bei 80°C 2 h lang gerührt. Danach wurde der so behandelte Titansilikat abgesaugt und weitere dreimal wie beschrieben behandelt. Danach wurde der Titansilikat in 6 l Wasser suspendiert, bei 80°C 2 h lang gerührt und abgesaugt. Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt. Danach wurde der so behandelte Festkörper bei 150°C getrocknet und anschließend bei 500°C 5 h lang unter Luft kalziniert.

Beispiel 3

35 950g Titansilikat aus Beispiel 2 wurden in 6 l einer 1 gew.-%igen Natriumacetatlösung in Wasser suspendiert und für 20 min unter Rückfluß gekocht, danach wurde der Titansilikat abgesaugt. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt. An-
40 schließend wurde der so behandelte Titansilikat in 6 l Wasser suspendiert, 30 min unter Rückfluß gekocht und abgesaugt. Auch dieser Vorgang wurde wiederholt. Der Titansilikat wurde dann bei 150°C getrocknet und bei 500°C kalziniert.

Beispiel 4

100 g Titansilikat aus Beispiel 3 wurden mit 5 g Methyl-cellulose trocken gemischt. Dieses Gemisch wurde im Kneter unter
5 Zugabe von 95 ml Wasser verdichtet und bei einem Preßdruck von 30 bar zu Strängen mit 2 mm Durchmesser verarbeitet. Diese Stränge wurden über Nacht bei 110°C getrocknet und bei 500°C 5 h lang kalziniert. Die Seitendruckfestigkeit der Stränge ohne Binder betrug 9,5 N.

10

Beispiel 5

100 g Titansilikat aus Beispiel 3 wurden mit 5 g Methyl-cellulose trocken gemischt. Dieses Gemisch wurde im Kneter unter
15 Zugabe von 70 ml Wasser und 12,5 g ammoniumstabilisiertem Kiesel-sol (Ludox® AS-40, DuPont, 40 Gew.-% SiO₂) verdichtet und bei einem Preßdruck von 30 bar zu Strängen mit 2 mm Durchmesser verarbeitet. Diese Stränge wurden über Nacht bei 110°C getrocknet und bei 500°C 5 h lang kalziniert. Die Seitendruckfestigkeit der
20 Stränge mit 4,8 Gew.-% an Binder betrug 22,5 N.

Beispiel 6

113 g geformter Titansilikat gemäß Beispiel 5 wurden in ein
25 Glasrohr mit eingearbeiteter Glasfritte eingefüllt und mit Glaswolle abgedeckt. Durch dieses gefüllte Glasrohr wurde nun eine Lösung aus 3,8 g PdCl₂ und 25 gew.-%iger wäßriger Ammoniaklösung langsam im Kreis gepumpt. Nach 24 h war die Kreislaufflüssigkeit an Palladium fast gänzlich abgereichert. Die Katalysatorstränge
30 wurden im Glasrohr nun mit Wasser chloridfrei gewaschen. Danach wurden die so behandelten Katalysatorstränge bei 60°C im Vakuum 16 h lang getrocknet.

In einem Laborofen (Quarzglas, Durchmesser 10 cm, Länge der Heizzone 20 cm) wurden 50 g des Pd-modifizierten Produkts innerhalb von 90 min bei einer Temperatur von 50°C mit einer Gasmischung aus 20 l/h Stickstoff und 1 l/h Wasserstoff bei einer Drehzahl des Ofens von 50 U/min behandelt.

40 Vergleichsbeispiel A

Zur Imprägnierung von Titansilikatpulver aus Beispiel 3 wurde zunächst mit 0,515 g Palladium(II)chlorid und 120 g Ammoniaklösung (25 Gew.-% in Wasser) unter Rühren bei Raumtemperatur eine
45 fleischfarbene Lösung hergestellt. In einem Rundkolben wurden 60 g des frisch hergestellten Titansilikats aus Beispiel 3 in 130 g deionisiertem Wasser suspendiert. Dazu gab man die Gesamt-

menge der vorbereitenden Pd-Tetraamin-chloro-Komplexlösung und rührte für den Verlauf einer Stunde im Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur und Normaldruck. Abschließend wurde die Suspension bei 90 bei 100°C unter Vakuum (5 bis 19 mbar) eingedampft. Das weiße Produkt wurde direkt zur Reduktion weiterverwendet.

In einem Laborofen (Quarzglas, Durchmesser 5 cm, Länge der Heizzone 20 cm) wurden 20 g des Pd-modifizierten Produkts innerhalb von 90 min bei einer Temperatur von 50°C mit einer Gasmischung aus 10 20 1/h Stickstoff und 1 l/h Wasserstoff bei einer Drehzahl des Ofens von 50 U/min reduziert.

Vergleichsbeispiel B

15 In einem Glasdruckreaktor wurden in 1650 ml Methanol als Lösungsmittel 2 g Katalysator aus Vergleichsbeispiel A unter Rühren suspendiert. Bei 60°C und einem Druck von 5 bar wurde sodann ein Gasgemisch aus 5 1/h Propen, 0,25 1/h Wasserstoff, 1 1/h Sauerstoff und 0,5 1/h Stickstoff eingeleitet. Aus gaschromatographischer Analyse fand man bei einem Abgasstrom von 6,8 l nach 44 h einen 20 volumenanteil an Propylenoxid von 0,30 %, nach 139 h einen volumenanteil an Propylenoxid von 0,68 %, nach 270 h einen volumenanteil an Propylenoxid von 0,50 % und nach 360 h einen 25 volumenanteil an Propylenoxid von 0,32 %. Dies belegt einen deutlichen Aktivitätsabfall innerhalb der letzten 220 h.

Beispiel 7

In einem Glasreaktor wurden 9,8 g eines Katalysators aus Beispiel 30 6 eingebaut und in aufsteigender Fahrweise mit einem Lösungsmittelstrom von 4,5 kg/h einer wäbrigen Methanol-Lösung geflutet und im Kreis gepumpt. Am Reaktoreingang dosierte man druckgeregelt bei 5 bar 6,2 1/h Propen, 1,2 1/h Sauerstoff und 0,3 1/h Wasserstoff zu den 210 ml Lösungsmittel zu. Über eine Dauer von 35 ca. 120 Stunden fand man im Abgas Konzentrationen an Propylenoxid von 0,11 Vol.-%.

Patentansprüche

1. Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadium-silikaliten mit Zeolith-Struktur und mit einem Gehalt von 5 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber, dadurch gekennzeichnet, daß 10 der Oxidationskatalysator durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden ist.
2. Oxidationskatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er einen Mindestpartikeldurchmesser von 0,5 mm aufweist. 15
3. Oxidationskatalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er bis zu 10 Gew.-% Bindemittel, bezogen auf die Gesamtmasse des geformten Katalysators, enthält. 20
4. Oxidationskatalysator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß er als Bindemittel Verbindungen des Siliciums, Aluminiums, Bors, Phosphors, Zirkoniums und/oder Titans enthält. 25
5. Oxidationskatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe Aluminium, Bor, Fluor, Zirkonium, Gallium, Zinn, Eisen, Kobalt und Nickel im Zeolithgerüst enthält. 30
6. Oxidationskatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 5 mit einem molaren Verhältnis von Titan und/oder Vanadium zur Summe aus Silicium plus Titan und/oder Vanadium von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1. 35
7. Oxidationskatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 6, erhältlich durch Aufbringen der Edelmetalle in Form geeigneter Edelmetallkomponenten vor, während oder im Anschluß an den verfestigenden Formgebungsprozeß auf den Katalysator. 40
8. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die Olefine heterogenkatalytisch unter Verwendung eines Oxidationskatalysators gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 umsetzt.

11

9. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in einer Festbettapparatur durchführt.

5 10. Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid aus Propen nach Anspruch 8 oder 9.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/02821

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 801J29/04 C07D301/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 801J C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 325 053 A (MOBIL OIL CORP) 26 July 1989 see claim 1 see page 2, line 23 - line 26 see page 3, line 10 - line 21	1,3-5,7
Y	---	6,8-10
Y	DE 44 25 672 A (BASF AG) 25 January 1996 see claims 1-10 & WO 96 02323 A cited in the application	6,8-10
A	DE 44 35 239 A (BASF AG) 11 April 1996 ---	
A	EP 0 229 295 A (UNION CARBIDE CORP) 22 July 1987 ---	
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

14 August 1997

Date of mailing of the international search report

26.08.97

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/02821

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 640 598 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 1 March 1995 ----	8-10
A	EP 0 326 759 A (MOBIL OIL CORP) 9 August 1989 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02821

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0325053 A	26-07-89	US 4827068 A AU 2746288 A JP 2006323 A	02-05-89 29-06-89 10-01-90
DE 4425672 A	25-01-96	AU 2982295 A CA 2195574 A WO 9602323 A EP 0772491 A	16-02-96 01-02-96 01-02-96 14-05-97
DE 4435239 A	11-04-96	AU 3698995 A WO 9610535 A EP 0784593 A	26-04-96 11-04-96 23-07-97
EP 0229295 A	22-07-87	US 4686029 A AU 590031 B AU 6618086 A JP 1879635 C JP 62201993 A US 4804647 A	11-08-87 26-10-89 11-06-87 21-10-94 05-09-87 14-02-89
EP 0640598 A	01-03-95	JP 7097378 A US 5573989 A US 5525741 A	11-04-95 12-11-96 11-06-96
EP 0326759 A	09-08-89	US 4828812 A AU 2741088 A JP 2004455 A	09-05-89 29-06-89 09-01-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02821

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01J29/04 C07D301/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräzisierung (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 B01J C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzisierung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 325 053 A (MOBIL OIL CORP) 26.Juli 1989 siehe Anspruch 1 siehe Seite 2, Zeile 23 - Zeile 26 siehe Seite 3, Zeile 10 - Zeile 21	1,3-5,7
Y	DE 44 25 672 A (BASF AG) 25.Januar 1996 siehe Ansprüche 1-10 & WO 96 02323 A in der Anmeldung erwähnt	6,8-10
Y	DE 44 35 239 A (BASF AG) 11.April 1996 ---	6,8-10
A	EP 0 229 295 A (UNION CARBIDE CORP) 22.Juli 1987 ---	
A		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *'Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14.August 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26.08.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02821

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 640 598 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 1.März 1995 ---	8-10
A	EP 0 326 759 A (MOBIL OIL CORP) 9.August 1989 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02821

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 640 598 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 1.März 1995 ---	8-10
A	EP 0 326 759 A (MOBIL OIL CORP) 9.August 1989 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02821

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0325053 A	26-07-89	US 4827068 A AU 2746288 A JP 2006323 A	02-05-89 29-06-89 10-01-90
DE 4425672 A	25-01-96	AU 2982295 A CA 2195574 A WO 9602323 A EP 0772491 A	16-02-96 01-02-96 01-02-96 14-05-97
DE 4435239 A	11-04-96	AU 3698995 A WO 9610535 A EP 0784593 A	26-04-96 11-04-96 23-07-97
EP 0229295 A	22-07-87	US 4686029 A AU 590031 B AU 6618086 A JP 1879635 C JP 62201993 A US 4804647 A	11-08-87 26-10-89 11-06-87 21-10-94 05-09-87 14-02-89
EP 0640598 A	01-03-95	JP 7097378 A US 5573989 A US 5525741 A	11-04-95 12-11-96 11-06-96
EP 0326759 A	09-08-89	US 4828812 A AU 2741088 A JP 2004455 A	09-05-89 29-06-89 09-01-90